

101528389
PCT/JP 03/11655

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/11655

11.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月18日

06 NOV 2003

出願番号
Application Number: 特願 2002-303950

PCT

[ST. 10/C]: [JP 2002-303950]

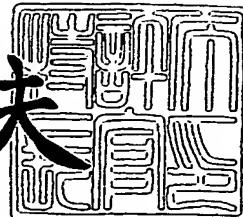
出願人
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2003年10月24日

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 DP02178
【提出日】 平成14年10月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C04B
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内
【氏名】 星野 和友
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内
【氏名】 梶野 仁
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内
【氏名】 打田 龍彦
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県大牟田市浅牟田町3-1 三井金属鉱業株式会社
セラミックス事業部内
【氏名】 井筒 靖久
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県大牟田市浅牟田町3-1 三井金属鉱業株式会社
セラミックス事業部内
【氏名】 堀内 幸士

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【住所又は居所】 東京都品川区大崎1丁目11番1号

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代表者】 宮村 真平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003713

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子部品焼成用治具

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、所定温度 T_1 から T_2 への急冷温度差を経た電子部品焼成用治具の急冷曲げ試験で、強度低下が生ずる急冷温度差として表される耐熱衝撃性 ΔT ($= T_1 - T_2$) が 400°C 以上であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項 2】 基材、該基材表面に被覆されたアルミナ（酸化アルミニウム）を含んで成る中間層、及び該中間層上に被覆されたジルコニア層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具において、耐熱衝撃性 ΔT が 400°C 以上であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項 3】 基材表面に形成されたジルコニア層の膜厚が $500 \mu\text{m}$ 以下であり、かつジルコニア層の相対密度が、40%以上、80%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 4】 アルミナ中間層上に形成されたジルコニア層の総膜厚（アルミナ中間層+ジルコニア層）が $500 \mu\text{m}$ 以下であり、かつジルコニア層の相対密度が、40%以上、80%以下であり、アルミナ中間層の相対密度が60%以上、90%以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 5】 基材表面に被覆されたジルコニア層、基材表面に被覆されたアルミナ中間層、及びアルミナ中間層上に被覆されたジルコニア層の焼成に際して、焼結助剤として金属酸化物を用いて焼成されたことを特徴とする請求項 1 及び 2 に記載の電子部品焼成用治具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サーミスタ等の電子部品を焼成する際に用いる、セッター、棚板、匣鉢等の電子部品焼成用治具に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子部品焼成用治具として必要な性能は耐熱性、耐熱衝撃性（耐スポーリング性）、機械的強度の他に、焼成するセラミック電子部品と反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワークが焼成用治具と接触し反応すると、融着したり、ワークの組成変動によって特性低下が生ずる等の問題点がある。

【0003】

通常これらの電子部品焼成用治具の基材として、アルミナ系材料、アルミナームライト系材料、アルミナージルコニア系材料、アルミナーマグネシア系スピネル材料、アルミナームライトーコージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用されている。

【0004】

またワークとの反応を防止するために、表面層にジルコニア（酸化ジルコニウム）を被覆する方法が採用されている。ジルコニアは基材との反応性は低いが、該基材との熱膨張係数の差が大きいため急熱、急冷が繰り返されるような熱衝撃が加わる使用環境下では、治具を構成する基材が熱衝撃で破損したり、亀裂が発生して使用できなくなる。また熱衝撃が加わると、基材とジルコニア表面層の間に大きな熱応力が発生し、基材又はジルコニア表面層が破壊されたり、亀裂が発生したり、表面層が基材から剥離するといった問題が生ずる。

【0005】

また基材と表面層の中間にアルミナ等の中間層を入れて層間の結合強度を高め、熱応力を緩和した2層構造の被覆が提案されている（特許文献1、2参照）。しかし、前記の2層被覆構造でも耐熱衝撃性は十分ではない。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-213666号公報

【特許文献2】

特開2001-322875号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

電子部品焼成用治具の基材表面にジルコニア層を形成する方法として、塗布法、ディップコート法、スプレーコーティング法等がある。これらの方法は比較的安価で工業用生産に適するが、形成されたジルコニア層の耐剥離性や耐摩耗性が十分ではない場合がある。

【0008】

本発明はこのような安価な厚膜形成法である塗布法、ディップコート法、スプレーコーティング法等を用いた場合であっても、耐熱衝撃性に優れた電子部品焼成用治具を提供することを目的とする。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、所定温度 T_1 から T_2 への急冷温度差を経た電子部品焼成用治具の急冷曲げ試験で、強度低下が生ずる急冷温度差として表される耐熱衝撃性 ΔT ($= T_1 - T_2$) が 400°C 以上であることを特徴とする電子部品焼成用治具である。

【0010】

また、基材、該基材表面に被覆されたアルミナ（酸化アルミニウム）を含んで成る中間層、及び該中間層上に被覆されたジルコニア層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具において、耐熱衝撃性 ΔT が 400°C 以上であることを特徴とする電子部品焼成用治具である。

【0011】

また、基材表面に形成されたジルコニア層の膜厚が $500 \mu\text{m}$ 以下であり、かつジルコニア層の相対密度が、40%以上、80%以下であることを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

【0012】

また、アルミナ中間層上に形成されたジルコニア層の総膜厚（アルミナ中間層+ジルコニア層）が $500 \mu\text{m}$ 以下であり、かつジルコニア層の相対密度が、40%以上、80%以下であり、アルミナ中間層の相対密度が60%以上、90%

以下であることを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

【0013】

また、基材表面に被覆されたジルコニア層、基材表面に被覆されたアルミナ中間層、及びアルミナ中間層上に被覆されたジルコニア層の焼成に際して、焼結助剤として金属酸化物を用いて焼成されたことを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

【0014】

本発明は、急熱、急冷が繰り返されるような耐熱衝撃性を必要とする使用環境下で長時間の使用に耐える耐久性に優れた電子部品焼成用治具を提供することにある。この目的を達成するために、本発明の電子部品焼成用治具の耐熱衝撃性 ΔT は400°C以上である。 ΔT は電子部品焼成用治具を所定温度T1からT2へ急冷した場合の急冷曲げ試験で、強度低下が生ずる急冷温度差として表される耐熱衝撃性 ΔT ($= T_1 - T_2$) で定義される。例えば $T_1 = 400°C$ 、 $T_2 = 0°C$ (氷水中) とすれば耐熱衝撃性 $\Delta T = 400°C$ である。図1に耐熱衝撃性評価の例を示す。また本発明の被覆層を伴う耐熱衝撃性では、被覆層の剥離や被覆層に数mm以上の亀裂が発生した温度、又は著しい脱粒を生じた温度を ΔT と定義した。

【0015】

このような耐熱衝撃性を達成するために、本発明では基材表面に被覆されるジルコニア層、及び(アルミナ中間層+ジルコニア層)の膜厚は500μm以下であり、それぞれの被覆層の相対密度は40%以上、90%以下である。

また基材表面に被覆されたジルコニア層、基材表面に被覆されたアルミナ中間層、及びアルミナ中間層上に被覆されたジルコニア層の焼成に際して、金属酸化物のような焼結助剤を用いて焼結することができる。

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電子部品焼成用治具の耐熱衝撃性 ΔT は400°C以上である。 ΔT が400°C以下では、電子部品焼成時の連続焼成炉において、急熱、急冷が繰り返された際に治具が破損したり、亀裂の進展が起こり安定した操業ができず、また

治具の寿命が著しく短くなる。このような電子部品焼成用治具の耐熱衝撃性は少なくとも $\Delta T = 400^{\circ}\text{C}$ 以上を満足する必要がある。

【0017】

このような観点から、基材単独の耐熱衝撃性 ΔT も 400°C 以上が望ましい。基材単独の耐熱衝撃性が 400°C 以下では急熱、急冷が繰り返される使用環境において基材の強度が低下したり、基材の破壊や破損が生じやすくなる。 $\Delta T = 400^{\circ}\text{C}$ 以上を達成するために、基材としては、アルミナ系材料、アルミナームライト系材料、アルミナージルコニア系材料、アルミナーマグネシア系スピネル材料、アルミナームライトーコージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料等が使用できる。

【0018】

また基材の耐熱衝撃性を損なわないような（基材+膜）の構造すなわち、ジルコニア層、又は（アルミナ中間層+ジルコニア層）の膜厚はいずれの場合も $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは、ジルコニア単層では $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、アルミナ中間層+ジルコニア層では $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ジルコニア層、アルミナ中間層及び中間層上のジルコニア層の相対密度はそれぞれ $40\sim80\%$ が好ましく、アルミナ中間層の相対密度は $60\sim90\%$ が好ましい。被覆層の相対密度が 40% 以下では熱サイクルによる粒子のぼろつきや脱落が著しくなり、焼成する電子部品に有害であり、また治具の寿命も短くなる。膜厚が $500\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、急熱、急冷において基材と被覆層の間の熱応力を緩和できず、剥離が生じたり、膜に亀裂が発生する。また被覆層の相対密度が 90% 以上の緻密質では、基材と被覆層の熱膨張係数の差に起因する熱応力を緩和できず、基材の破損、被覆層の剥離が生じやすい。

【0019】

例えば、ジルコニア層又は（アルミナ中間層+ジルコニア層）の膜厚が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上でかつ相対密度が 90% を越えるような場合には、基材／表面層、基材／中間層／表面層の間の剥離強度は強いが、これが熱応力を緩和できず、急熱、急冷により被覆層を起点とした亀裂が発生し、亀裂が基材へ伝播し、基材そのものの耐熱衝撃性を著しく低下させる原因となる。

【0020】

ジルコニア層に用いるジルコニア粒子はY₂O₃、CaO等で安定化及び部分安定化したジルコニア及び未安定化ジルコニアを用いることができる。

【0021】

このようなジルコニア層を形成するために、例えば#100の粗粒ジルコニアと平均粒径1μの微粒ジルコニアを適当な比率で混合して表面層を作製できる。またアルミナ中間層も同様であるが、例えば比較的粒度分布の広い平均粒径30～50μmのアルミナ粒子を用いることができる。このようにして被覆層の相対密度を90%以下に適宜調整できる。

【0022】

またジルコニア層又はアルミナ中間層に焼結助剤として金属酸化物を添加して焼成することができる。焼結助剤としてはアルミナ、Y₂O₃等の希土類酸化物、CaO等のアルカリ土類酸化物、TiO₂等の遷移金属酸化物等を1種類以上選択できる。また焼結を促進するために液相を形成する焼結助剤を選択しても良い。焼結助剤の粒径は通常0.1～100μmである。このような焼結助剤の添加により、耐熱衝撃性を改善し、被覆層の剥離が防止される。焼結助剤の添加量は0.5重量%から25重量%程度である。

【0023】**【発明の実施の形態】**

本発明の電子部品焼成用治具の製造に関する実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0024】**(実施例1)**

基材として、シリカ成分が約10重量%のアルミニウムライト基材を使用した。基材のみの耐熱衝撃性は約700℃であった。ジルコニア表面層として、#100メッシュのイットリア(Y₂O₃)安定化ジルコニアを70重量%、平均粒径が3μmのイットリア安定化ジルコニアを30重量%秤量し、これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレ

一コートした基材を100℃で乾燥後、1500℃で2時間保持し、ジルコニア層を焼成して電子部品焼成用治具とした。焼成後に得られたジルコニア層の厚さは約150μmであった。

【0025】

ジルコニア層の相対密度は表面層の面積、膜厚、基材、及び基材+表面層の重量から計算した結果、約60%であった。耐熱衝撃性△Tは基材から曲げ試験片を切り出し、所定温度で30分保持した後、水中に急冷し、急冷後の3点曲げ試験を実施し、得られた強度と温度差の関係から耐熱衝撃性△Tを求めた。結果を表1に示す。表1に示されたように、耐熱衝撃性は620℃であり、表面層の剥離や亀裂は見られなかった。ただし、中間層の相対密度は、予め基材表面に中間層のみをコートして焼成した場合について、実施例1と同様の方法で中間層の相対密度を計算し、得られた相対密度を用いて（中間層+ジルコニア層）の相対密度を計算した。

【0026】

【表1】

	表面層	表面層の膜厚(μm)	表面層の相対密度(%)	中間層	中間層の膜厚(μm)	中間層の相対密度(%)	基材	耐熱衝撃性△T(℃)(剥離、亀裂)
実施例1	Y2O3安定化ZrO ₂ 焼結助剤無し	150	60	無し			アルミニウムライト	620℃剥離、亀裂無し
実施例2	Y2O3安定化ZrO ₂ 焼結助剤無し	200	60	有り	100	70	アルミニウムライト	700℃剥離、亀裂無し
実施例3	Y2O3安定化及び未安定化ZrO ₂ 焼結助剤有り	200	65	無し			アルミニウムジルコニア	460℃剥離、亀裂無し
実施例4	Y2O3安定化ZrO ₂ 焼結助剤有り	150	65	有り	80	74	アルミニウムジルコニア	560℃剥離、亀裂無し
比較例1	Y2O3安定化ZrO ₂ 焼結助剤無し	150	60	無し			アルミニウム	260℃
比較例2	Y2O3安定化ZrO ₂ 焼結助剤無し	200	92				アルミニウムジルコニア	380℃
比較例3	Y2O3安定化ZrO ₂ 焼結助剤有り	400	60	有り	400	96	アルミニウムジルコニア	360℃で表面層の剥離、亀裂が見られた
比較例4	Y2O3安定化ZrO ₂ 焼結助剤無し	300	25				アルミニウムライト	200℃で脱粒が密しく生じた

【0027】

(実施例2)

中間層として平均粒径30μmのアルミニナ粒子を用い、このスラリーを基材表面にスプレーコートし100℃で乾燥した。次いで実施例1と同様にジルコニア層をアルミニナ中間層上にスプレーコートし、乾燥、焼成して中間層+表面層から成る電子部品焼成用治具とした。また実施例1と同様にして耐熱衝撃性△Tを評価した。その結果を表1に示す。耐熱衝撃性は700℃であり、表面層の剥離や亀裂は見られなかった。

【0028】

(実施例3)

基材として、CaO安定化ジルコニア成分が約10重量%のアルミナジルコニア基材を使用した。基材のみの耐熱衝撃性は約560°Cであった。ジルコニア層として、#100メッシュのイットリア安定化ジルコニアを70重量%、平均粒径が3μmのイットリア安定化ジルコニアを27重量%、及び焼結助剤としてTiO₂を3重量%秤量し、これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、実施例1と同様にジルコニア層を焼成して電子部品焼成用治具とした。評価結果を表1に示す。耐熱衝撃性は460°Cであり、表面層の剥離や亀裂は見られなかった。

【0029】

(実施例4)

基材として、実施例3と同様のアルミナジルコニア基材を使用した。中間層として平均粒径30μmのアルミナ粒子95重量%に焼結助剤としてCaOを5重量%添加した。またジルコニア層として、#100メッシュのイットリア安定化ジルコニアを70重量%、平均粒径が3μmの未安定化ジルコニアを25重量%、及び焼結助剤としてCaO、Y₂O₃、Al₂O₃を合計で5重量%秤量した。秤量したそれをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、基材表面にアルミナ中間層を形成、100°Cで乾燥後、ジルコニア層をスプレーコートし中間層+表面層を焼成して電子部品焼成用治具とした。評価結果を表1に示す。耐熱衝撃性は560°Cであり、表面層の剥離や亀裂は見られなかった。

【0030】

(比較例1)

基材として耐熱衝撃性が約380°Cのアルミナ基材を用いたこと以外、実施例1と同様にして、電子部品焼成用治具を作製した。結果を表1に示す。表1に示されたように、耐熱衝撃性は260°Cであった。

【0031】

(比較例2)

ジルコニア層として平均粒径が3μmのイットリア安定化ジルコニアを100重量%用いたこと以外、実施例1と同様にして、電子部品焼成用治具を作製した

。結果を表1に示す。耐熱衝撃性は380℃であった。

【0032】

(比較例3)

耐熱衝撃性が約560℃のアルミナージルコニア基材を用い、中間層として平均粒径が1μmのアルミナ粒子を用いてスプレーコートにより中間層を形成し、100℃で乾燥した。比較例1と同様に中間層上にジルコニア層を形成し、中間層+表面層から成る電子部品焼成用治具を作製した。結果を表1に示す。360℃の温度差を与えたところ、表面層の剥離、亀裂が見られた。

【0033】

(比較例4)

耐熱衝撃性が約700℃のアルミナームライト基材を用い、中間層として平均粒径が1μmのアルミナ粒子を用いてスプレーコートにより中間層を形成し、100℃で乾燥した。比較例1と同様に中間層上にジルコニア層を形成し、中間層+表面層から成る電子部品焼成用治具を作製した。結果を表1に示す。200℃の温度差を与えたところ、脱粒が著しく生じた。

【0034】

【発明の効果】

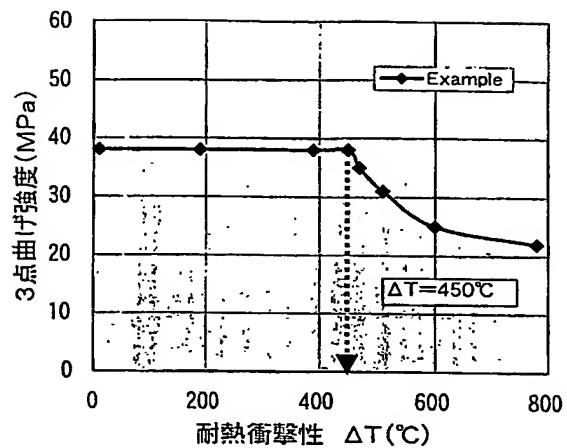
本発明のジルコニア層は安価な厚膜形成法である塗布法、ディップコート法、スプレーコーティング法等を用いた場合であっても、ジルコニア層の耐熱衝撃性に優れた電子部品焼成用治具を提供することを目的とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐熱衝撃性評価の例である。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価な厚膜形成法によるものであって、ジルコニア層の耐熱衝撃性に優れた電子部品焼成用治具を提供する。

【解決手段】 基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、所定温度 T_1 から T_2 への急冷温度差を経た電子部品焼成用治具の急冷曲げ試験で、強度低下が生ずる急冷温度差として表される耐熱衝撃性 ΔT ($= T_1 - T_2$) が 400°C 以上であることを特徴とする電子部品焼成用治具である。

【選択図】 なし

特願 2002-303950

出願人履歴情報

識別番号 [000006183]

1. 変更年月日 1999年 1月12日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区大崎1丁目11番1号
氏 名 三井金属鉱業株式会社